

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 9 月 12 日 (12.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/070433 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/565, (72) 発明者; および
35/195, B01J 35/04, B01D 39/20 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森本 健司 (MO-RIMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 井上 勝弘 (INOUE, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 川崎 真司 (KAWASAKI, Shinji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 阪井 博明 (SAKAI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01672
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 25 日 (25.02.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-57608 2001 年 3 月 2 日 (02.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町2番56号 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都 台東区 浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体

(57) Abstract: A honeycomb structure constructed of a cell partition (ribs) forming a composite of a plurality of cells adjoining each other, and a honeycomb outer wall enclosing and holding the outermost cells positioned on the periphery of the cell composite. The cell partition and the honeycomb outer wall are formed of a binding structure containing silicon carbide (SiC) as an aggregate and cordierite as a binder. The content ratio (volume %) of the silicon carbide (SiC) forming the binding structure to the total amount of the cordierite and the silicon carbide (SiC) is 40 to 90 %. This honeycomb structure exceeds a predetermined criterion required in any of thermal conductivity, chemical durability, low thermal expansion and mechanical strength and can be manufactured at a low cost, so that it can be preferably applied to a filter or catalyst carrier for cleaning the exhaust gases of an automobile.

(57) 要約:

複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁とから構成されたハニカム構造体である。前記セル隔壁及び前記ハニカム外壁が、骨材としての炭化珪素（SiC）と結合材としてのコーディエライトとを含有する結合組織から形成されてなるとともに、前記結合組織を形成する前記炭化珪素（SiC）の、前記コーディエライトと前記炭化珪素（SiC）との合計に対する含有割合（体積％）が、40～90％である。このハニカム構造体は、熱伝導性、化学的耐久性、低熱膨張性及び機械的強度のいずれにおいても一定の要求基準を超えるとともに、低コストで製造することができ、自動車排気ガス浄化用のフィルターや触媒担体等に好適に用いられる。

WO 02/070433 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ハニカム構造体

技術分野

本発明は、ハニカム構造体に関する。さらに詳しくは、熱伝導性、化学的耐久性、低熱膨張性及び機械的強度のいずれにおいても一定の要求基準を超えるとともに、低コストで製造し得る、自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等に好適に用いられるハニカム構造体に関する。

背景技術

ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルタ、又は排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁とから構成された多孔質のハニカム構造体が広く用いられ、また、その構成材料として、耐火性の炭化珪素（SiC）が用いられている。

このようなハニカム構造体としては、例えば、所定の比表面積を有するとともに不純物を含有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1600～2200℃の温度範囲内で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が開示されている（特開平6-182228号公報）。

また、易酸化性素材、又は易酸化性素材を含有する耐火組成物にガラス化素材を添加し、結合材とともに混合、混練及び成形し、得られた成形体を非酸化雰囲気の中で焼成することを特徴とするガラス化素材含有耐火物の製造方法が、また、炭化珪素粉末に、有機バインダと、粘土鉱物系、ガラス系、珪酸リチウム系の無機バインダとを添加して成形した炭化珪素成形体がそれぞれ開示されている（特開昭61-26550号公報及び特開平8-165171号公報）。なお、特開平8-165171号公報には、従来の多孔質炭化珪素質焼結体の製造方法として、骨材となる炭化珪素粒子にガラス質フラックス、又は粘土質等の結合材

を加え成形した後、その成形体を結合材が溶融する温度で焼き固めて製造する方法が開示されている。

さらに、コーディエライト質マトリックスに板状の炭化珪素を両者の含量に対して5～40重量%存在せしめたことを特徴とするコーディエライト質複合材料が開示されている（特開平5-213665号公報）。

しかしながら、特開平6-182228号公報に開示された触媒担体における、炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結形態（ネッキング）では、炭化珪素粒子表面から炭化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部（ネック部）に凝縮することで、ネック部が成長し結合状態が得られるが、炭化珪素を蒸発させるには、非常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、かつ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留りが低下するという問題があった。また、上述の炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結によって、高気孔率であるフィルタ、特に50%以上の気孔率を有するフィルタを製造しようとする、この焼結機構が十分に機能しなくなるためにネック部の成長が妨げられ、これに起因してフィルタの強度が低下してしまうという問題もあった。さらに、上述の材料は熱伝導率が30 W/m・K以上と非常に高く、局所的な発熱を抑えるという点では有利であるが、例えば、触媒を担持してパティキュレート（パーティキュレート）を酸化及び燃焼し、連続的に再生する方式のフィルタに用いた場合、パティキュレートの堆積量が少なく、放熱しやすいといった特性から、担体の温度が上がるまでに長時間を要することになり、触媒が機能する温度にまで昇温させるのに長時間を要するため、パティキュレートの燃え残りが生じて再生効率が下がる等の問題もあった。

また、特開昭61-26550号公報及び特開平6-182228号公報に開示された、原料炭化珪素粉末をガラス質で結合させる手法は、焼成温度としては1000～1400℃と低くて済むが、例えば、この手法で作製された焼結体をディーゼルエンジンから排出される排気ガス中に含まれるパティキュレートを除去するためのディーゼルパティキュレートフィルタ（DPF）の材料として用いる場合には、フィルタ再生のためフィルタに捕集され堆積したパティキュレートを燃焼させようとする、熱伝導率が低い上に熱膨張率が高いため、局所的に発

熱し易く耐熱衝撃性が低いという問題があった。

また、特公平 8-13706 号公報に開示された複合体及びその製造方法では、この複合体を多孔質とすることもできるが、フィルタとして使用するに際しては十分な気孔率を確保することが容易ではなく、特に、この複合体をディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルタとして使用することは困難であった。

さらに、特開平 5-213665 号公報に開示されたコーディエライト質複合材料は、クリープ特性や耐衝撃性の向上には一定の効果を発揮するものの、炭化珪素の含有量が少なく、熱伝導性、化学的耐久性の面では、必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、熱伝導性、化学的耐久性、低熱膨張性及び機械的強度のいずれにおいても一定の要求基準を超えるとともに、低コストで製造し得る、自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等に好適に用いられるハニカム構造体を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者等は、上述の目的を達成するため鋭意検討した結果、炭化珪素とコーディエライトとが有するそれぞれの特性が一長一短である、すなわち、炭化珪素の場合は、熱伝導率が高くかつ化学的耐久性が大きい点で優れるが、強度に比較してヤング率が高く、また熱膨張率も高いため、耐熱衝撃性の面で不十分であり、一方、コーディエライトの場合は、熱膨張性が低くかつ価格も低い点において優れるが、熱伝導率が低くかつ融点が低い点で不十分であることを踏まえ、ハニカム構造体のセル隔壁等を構成する材料を、炭化珪素とコーディエライトとのそれぞれの長所を生かすとともに短所を補完する最適な割合で含有したものとすることによって、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明によって、以下のハニカム構造体を提供される。

[1] 複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁

とから構成されたハニカム構造体であって、前記セル隔壁及び前記ハニカム外壁が、骨材としての炭化珪素（SiC）と結合材としてのコーディエライトとを含有する結合組織から形成されてなるとともに、前記結合組織を形成するための前記炭化珪素（SiC）の、前記炭化珪素（SiC）と前記コーディエライトとの合計に対する含有割合（体積％）が、35～90％であることを特徴とするハニカム構造体。

〔2〕 前記炭化珪素（SiC）が、粒子状であり、その平均粒径が5 μ m以上の粗粒部分と、平均粒径が5 μ m未満の微粒部分とを含み、前記微粒部分の、前記微粒部分と前記コーディエライトとの合計に対する含有割合（体積％）が、50％以下である前記〔1〕に記載のハニカム構造体。

〔3〕 前記微粒部分の、前記微粒部分と前記粗粒部分との合計に対する含有割合（体積％）が、50％以下である前記〔2〕に記載のハニカム構造体。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のハニカム構造体の実施の形態を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施の形態に限定されるものではない。

本発明のハニカム構造体は、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁とから構成されたハニカム構造体であって、セル隔壁及びハニカム外壁が、骨材としての炭化珪素（SiC）と結合材としてのコーディエライトとを含有する結合組織から形成されてなるとともに、結合組織を形成するための炭化珪素（SiC）の、炭化珪素（SiC）とコーディエライトとの合計に対する含有割合（体積％）が、40～90％であることを特徴とする。

ここで、炭化珪素（SiC）の適切な含有割合（体積％）は、その形状や大きさによって変動するからその最適値は必ずしも一義的に決定することができるものではないが、その範囲としては、35～90％、好ましくは、50～80％である。35％未満であると、熱伝導性及び化学的耐久性において不十分になる。また、90％を超えると、結合材としてのコーディエライトの含有量が不足してその長所を十分に生かすことができないため、低熱膨張性及び機械的強度において

不十分になるとともにコスト高となる。

本発明のハニカム構造体は、そのセル隔壁及びハニカム外壁が、骨材としての炭化珪素（SiC）と、炭化珪素（SiC）を結合するための結合材としての、融点が比較的低いコーディエライトとを含有する結合組織から形成されてなるものであるため、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結させることができ、製造コストを抑えるとともに歩留まりを向上させることができる。

また、炭化珪素（SiC）の、炭化珪素（SiC）とコーディエライトとの合計に対する含有割合（体積％）を、35～90％と大きく設定しているため、炭化珪素（SiC）の長所である高熱伝導率を十分に生かすことができ、例えば、DPFに使用した場合において、フィルタ再生のために堆積したパティキュレートに燃焼させても、フィルタを損傷させるような局所的な発熱を生じさせることがない。

この場合、その熱伝導率は、 $5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であることが、上述のような局所的な発熱を回避する上で好ましい。

また、本発明のハニカム構造体は、その微構造として、炭化珪素（SiC）が、その原料粒子形状を留めた状態でコーディエライトにより結合された結合組織を有することが、十分な気孔率を確保する上で好ましい。特に、本発明のハニカム構造体を、含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルタとして用いる場合には、その気孔率を30～90％の範囲とすることが好ましい。ハニカム構造体の気孔率が30％未満であると濾過速度が不足し、90％を超えると構造体としての強度が不足することがある。また、自動車排気ガス浄化用フィルタ等の圧力損失が懸念される用途に用いる場合には、気孔率を40％以上とすることが好ましい。さらに、触媒を担持してパティキュレートを連続して燃焼させる方式のフィルタ等、圧力損失を低く抑えなければならないフィルタとして用いる場合には、気孔率が50～90％、熱伝導率が $5\sim 30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の範囲にあることが好ましく、気孔率が50～80％、熱伝導率が $7\sim 28\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の範囲にあることがさらに好ましく、気孔率が53～70％、熱伝導率が $9\sim 25\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の範囲にあることが特に好ましい。

触媒を担持させる方式のフィルタとして用いるハニカム構造体においては、触

媒を担持することで圧力損失が上昇するため、気孔率を40～90%と予め高く設定しておくことが好ましい。気孔率が40%未満であると、このような方式のフィルタでは圧力損失が過大になることがある。一方、気孔率が90%を超えると、構造体としての強度が不足することがある。

さらに、前述の触媒を担持させる方式のフィルタとして用いるハニカム構造体においては、局所的な発熱による不均一な温度分布の発生によりフィルタに局所的な応力が発生するのを抑える必要がある。従って、熱伝導率が $5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満であると、局所的な発熱を効果的に抑えることが困難となることがある。一方、熱伝導率が $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ を超えると放熱の効果が大きいこと、及びパティキュレートの堆積量が少ないこと等に起因し、温度が上がりにくく触媒が機能する温度にまで昇温させるのに長時間を要するとともに、パティキュレートの燃え残りが生じてフィルタの再生効率が下がることもある。

なお、本発明でいうフィルタに担持される触媒とは、パティキュレートの酸化燃焼及び NO_x の分解を目的として用いられる触媒を意味し、具体的には、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、銀等の貴金属又はアルミナ、ジルコニア、チタニア、セリア、酸化鉄等の酸化物等を挙げることができる。

本発明のハニカム構造体に用いられる炭化珪素(SiC)は、粒子状であって、その平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると気孔率が不十分になることがある。特に、フィルタとして用いる場合、例えば、ディーゼルエンジンから排出される排気ガス中に含まれるパティキュレートを捕集除去するためのDPFとして用いる場合には、気孔率が不十分であることから、パティキュレートの少量堆積によっても著しく圧損が上昇することがある。

また、本発明においては、炭化珪素(SiC)粒子が、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗粒部分と、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の微粒部分とを含み、微粒部分の、微粒部分とコーディエライトとの合計に対する含有割合(体積%)が、50%以下であることが好ましい。微粒部分の含有割合が50%を超えると、コーディエライトが微粒部分を濡らすために消費され、骨材となる粗粒部分同士のネッキングに必要なコーディエライト量が不足し、微粒部分の結合組織中への分散が不十分になるとともに、十分な気孔率を得ることができないことがある。

また、本発明においては、微粒部分の、微粒部分と粗粒部分との合計に対する含有割合（体積％）は、50％以下であることが好ましい。微粒部分の含有割合は、それが少ない分には、熱伝導率を低下させるという意味で若干の影響があるものの、自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等に好適に用いられるハニカム構造体としては十分な特性を得ることができる。一方、50％を超えると、コーディエライトが微粒部分を濡らすために消費され、骨材となる粗粒部分同士のネッキングに必要なコーディエライト量が不足し、フィルタとして機能するだけの十分な気孔率及び気孔径を得ることができないことがある。

本発明のハニカム構造体におけるセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）の厚さとしては特に制限はないが、4mil（102 μ m）以上とすることが好ましい。セル隔壁（リブ）の厚さが4mil（102 μ m）未満であると、構造体としての強度が不十分になることがある。特に、DPF等のフィルタとして用いる場合には、セル隔壁（リブ）の厚さを、50mil（1270 μ m）以下とすることが好ましい。50mil（1270 μ m）を超えると、濾過速度不足や圧損上昇をきたすことがある。

本発明のハニカム構造体におけるセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）のセル密度は、5～1000セル／平方インチ（0.7～155セル／cm²）の範囲とすることが好ましい。セル密度が5セル／平方インチ（0.7セル／cm²）未満であるとハニカム構造体として強度不足となるとともに、フィルタとして用いた場合には、濾過面積も不足することがある。1000セル／平方インチ（155セル／cm²）を超えると、過度の圧損上昇を招くことがある。

以下、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。

本発明のハニカム構造体を製造するにあたっては、まず、炭化珪素（SiC）原料に、コーディエライト原料と、必要に応じて、有機バインダ及び水とを添加して、混合及び混練し、成形用の坯土を得る。

なお、用いる原料中には、Fe、Al、Ca等の微量の不純物が含有される場合があるが、そのまま使用してもよく、薬品洗浄等の化学的な処理を施して精製したものを用いてもよい。

炭化珪素（SiC）粒子の平均粒径は、上述のように、5 μ m以上であればよ

く、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。 $5 \mu\text{m}$ 以上であれば容易に所望の気孔率及び気孔径を得ることができる。すなわち、コーディエライトは焼成時に比較的容易に物質移動する性質を有することから、炭化珪素（SiC）粒子の平均粒径の差異に大きく影響されることなく気孔率及び気孔径を制御することができる。

また、本発明における炭化珪素（SiC）とコーディエライトとを含有する結合組織は、再結晶SiCと同等以上の機械的強度を有することから、結果的に、平均粒径が小さな炭化珪素（SiC）群がコーディエライトで細長く結合されて大きな細孔を形成する状態になったとしても、ハニカム構造体のような薄壁の構造体であっても十分に維持することができる。

また、再結晶SiCを用いた従来の多孔質ハニカム構造体の場合、その反応機構から、所望とする細孔径とほぼ同等の骨材原料平均粒径を有する炭化珪素（SiC）粒子を必要とするのに対し、本発明のハニカム構造体の場合、コーディエライトにより結合される炭化珪素（SiC）粒子は平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上のものでさえあればよいので、同じ細孔径を得ようとしたときに安価な原料を使用することができる等、原料選択の幅を広げることができ、製造コストを低減化することができる。

炭化珪素（SiC）原料の平均粒径の上限については特に制限はないが、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、ハニカム構造体に成形する際に成形性の面で不十分になることがある。

本発明に用いられるコーディエライトは焼成中に溶けて炭化珪素（SiC）の表面を濡らし、粒子同士を結合する役割を担う。

コーディエライト原料としては、コーディエライト粉末を用いてもよく、通常工業的に用いられるタルク、カオリン粘土、アルミナ等の天然原料であってもよい。

その適切な添加量は、炭化珪素（SiC）の平均粒径や粒子形状によっても変動するが、炭化珪素（SiC）とコーディエライトの合計量（体積％）に対して $10 \sim 65\%$ の範囲内となるようにすることが好ましい。 10% 未満であると、結合材が不足して、ハニカム構造のような薄壁の構造体を維持し得る強度を得ることができず、 65% を超えると、適切に炭化珪素（SiC）同士を結合し得る

以上に過剰にコーディエライトが存在するため、気孔率低下、平均細孔径縮小等の弊害を併発することがある。

炭化珪素（SiC）を骨材とし、コーディエライト及び必要に応じて造孔剤等を配合してなる坯土を、ハニカム形状に滑らかに押出成形するため、成形助剤として、1種以上の有機バインダを、その添加割合（体積％）が主原料（炭化珪素（SiC）及びコーディエライト）の合計量に対し外配で2％以上となるように添加することが好ましい。しかしながら、30％を超える添加は、仮焼後過度に気孔率が高くなり、強度不足を招くことがある。

さらに、有機バインダは、セル隔壁の厚さが20mil（508μm）以下のハニカム構造体に押出成形する場合には、4～20％の範囲で添加することが好ましい。添加量が4％未満であるときのような薄壁形状に押し出すことが難しく、20％を超えると、押し出し後にその形状を維持することが困難となることがある。

ハニカム構造体をフィルタとして使用する場合には、気孔率を高める目的で、坯土の調合時に造孔剤を添加してもよい。造孔剤の添加量（体積％）は、主原料（炭化珪素（SiC）原料とコーディエライト）の合計量に対し、外配で30％以下とすることが好ましい。添加量が30％を超えると、過度に気孔率が高くなり強度不足を招くことがある。

なお、50％以上の高気孔率であるハニカム構造体を得る場合においても、造孔剤を添加することが好ましい。このときに使用する造孔剤の種類、及び平均粒径等を適宜選択することにより、細孔径分布が制御された高気孔率であるハニカム構造体を作製することができる。すなわち、本発明においては骨材である炭化珪素（SiC）の粒子間の間隙が気孔となるが、骨材である炭化珪素（SiC）の平均粒径の1.2～4倍の平均粒径を有する造孔剤を適量添加することにより、炭化珪素（SiC）の粒子間の間隙と、造孔剤の焼失跡との2つの細孔径分布からなる細孔径分布を有する高気孔率のハニカム構造体を作製することができる。従って、炭化珪素（SiC）及び造孔剤の平均粒径を適宜に選択することで、必要な細孔径分布に対応した柔軟な材料設計が可能となる。

一方、細孔径が大きいハニカム構造体を作製するために、平均粒径の大きな炭

化珪素（S i C）やコーディエライトを用いる場合においても、炭化珪素（S i C）の平均粒径の0.5倍以下の平均粒径を有する造孔剤を適量添加することにより、押出成形時に滑らかに坏土を押し出すことができる。従って、成形性を下げることなく高気孔率のハニカム構造体を作製することができる。

必要に応じて用いられる造孔剤の種類としては特に制限はないが、例えば、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。造孔剤は、目的に応じて1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

上述の原料を常法により混合及び混練して得られた坏土を、押出成形法等により所望のハニカム形状に成形する。次いで、得られた成形体を仮焼して成形体中に含まれる有機バインダを除去（脱脂）した後、本焼成を行う。仮焼は、コーディエライトが熔融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、300～600℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、また、所定温度域で昇温速度を50℃/h以下に遅くして仮焼してもよい。

所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でもよく、さらに複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域間のみ遅くしても複数区間で遅くしてもよく、さらに複数区間の場合には、互いに速度を同じとしても異ならせてもよい。

仮焼の雰囲気については、酸化雰囲気でもよいが、成形体中に有機バインダが多く含まれる場合には、仮焼中にそれ等が酸素で激しく燃焼して成形体温度を急激に上昇せしめることがあるため、N₂、Ar等の不活性雰囲気で行うことによって、成形体の異常昇温を抑制することが好ましい。この異常昇温の抑制は、熱膨張係数の大きい（熱衝撃に弱い）原料を用いた場合に特に好ましい。有機バインダを、その添加割合（体積%）が、例えば、主原料に対して20%（外配）以上となるように添加した場合には、前述の不活性雰囲気にて仮焼するのが好ましい。

仮焼とそれに続く本焼成は、同一の又は別個の炉にて、別工程として行ってもよく、また、同一炉での連続工程としてもよい。仮焼と本焼成を異なる雰囲気に

て実施する場合には前者も好ましい手法であるが、総焼成時間、炉の運転コスト等の見地からは後者の手法が好ましい。

炭化珪素（S i C）がコーディエライトで結合された組織を得るためには、コーディエライトを軟化させる必要がある。コーディエライトの軟化点は約1400℃であるので、本焼成の際の焼成温度は1400℃以上とすることが好ましい。さらに最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。ただし、1800℃を超える温度ではコーディエライトの蒸発が進んでコーディエライトを介した結合が困難になるため、焼成温度としては1400～1500℃が好ましい。

なお、前述の特開平6-182228号公報に開示された再結晶法を用いた製造方法は、炭化珪素（S i C）粒子同士で結合するために高い熱伝導率の焼結体を得られるが、先に述べたように蒸発凝縮という機構で焼結させるので、炭化珪素（S i C）を蒸発させるために、本発明のハニカム構造体の製造方法よりも高い焼成温度を必要とし、実用上使用可能な炭化珪素（S i C）焼結体を得るためには少なくとも1800℃以上、通常は2000℃以上の高温で焼成する必要がある。

本焼成の雰囲気については、N₂、A r 等の非酸化雰囲気とすることが好ましい。なお、本発明のハニカム構造体の製造方法の場合は、焼成時に材料の窒化による特性劣化を伴わないため、殊更高価なA r を用いる必要はなく、安価なN₂を用いることができるため、製造コストを低減化することができる。

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によっていかなる制限を受けるものではない。

実施例1～9、比較例1～2

炭化珪素原料としての炭化珪素（S i C）粉末と、コーディエライト原料としてのコーディエライト焼成体を粉碎したセルベン粉末（結晶相としてはコーディエライト）又は生原料であるタルク、カオリン粘土、アルミナとを、表1に示す組成となるように配合し、これらの粉末100質量部に対して、有機バインダとしてメチルセルロース6質量部、界面活性剤2.5質量部、及び水24質量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坏土を得た。得られた坏土を、押出成形

機にて外径45mm、長さ120mm、セル隔壁厚さ0.43mm、セル密度100セル/平方インチ(16セル/cm²)のハニカム形状に成形した。このハニカム成形体を酸化雰囲気において550℃で3時間、脱脂のための仮焼を行った後、非酸化雰囲気において1400℃の焼成温度にて2時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。なお、X線回折にて結晶相を同定したところ、炭化珪素(SiC)及びコーディエライトからなっていることが確認された。

実施例1～9及び比較例1～2で得られた焼結体の性状、熱伝導性、化学的耐久性、低熱膨張性及び機械的強度について、以下の評価を行った。

気孔率：アルキメデス法にて測定した。

平均細孔径：水銀ポロシメーターにて測定した。

熱伝導率：レーザーフラッシュ法にて測定した。

熱膨張率：示差熱膨張法にて測定した。

曲げ強度：室温での四点曲げ強度を、JIS R 1601に準拠して測定した。

酸化増量：大気雰囲気中、1200℃で24時間処理した後の重量の増加を測定した。

耐アッシュ反応性：実際に稼動したディーゼルエンジンから採取したアッシュを試料に堆積し、1300℃で30分処理した後の反応の有無(溶損の有無)を走査型電子顕微鏡(SEM)で微構造観察することにより確認した。

(表 1)

	SiC		コーデイ エライト	(SiC微粒部分+ SiC微粒部分)に 対するSiC微粒 部分の割合(体 積%)	(コーデイエラ イト+SiC微粒 部分)に対する SiC微粒部分の 割合(体積%)	気孔率 (%)	気孔径 (μm)	熱膨張率 ($10^{-6}/\text{K}$)	熱伝導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	曲げ強度 (MPa)	酸化増量 (%)	耐アッシュ反応性
	含有割合 (体積%)	粒径 [微粒部分] (μm)										
実 施 例	1	90	32	10	—	46	8	4.2	7	28	3	無
	2	60	32	40	—	40	7	3.9	6	44	3	無
	3	40	32	60	—	38	6	3.9	6	53	3	無
	4	60	32	40	—	35	9	4.0	8	42	3	無
	5	60	7	40	—	40	6	4.0	6	44	4	無
	6	70	10	30	14	25	34	6	4.0	12	4	無
	7	80	10	20	25	50	34	5	4.0	9	4	無
	8	70	20	30	14	25	35	6	4.0	9	4	無
	9	70	7	30	14	25	36	5	4.0	9	4	無
比 較 例	1	95	32	5	—	47	8	4.4	7	20	5	無
	2	30	32	70	—	28	3	3.0	6	60	4	有

実施例 4 及び 6～9 のコーデイエライト原料としては生原料であるタルク、カオリン粘土、アルミナを用いた。

SiC 粒径の欄の [微粒部分] は、SiC 微粒部分の粒径を示す。

表1から以下のことがわかる。

実施例1 (SiC含有割合90%)、実施例2 (SiC含有割合60%)、実施例3 (SiC含有割合40%)、比較例1 (SiC含有割合95%)、比較例2 (SiC含有割合30%)の結果から、SiCの含有割合が90%より多い比較例1の場合、熱膨張率がSiCと同じか又は大きい値となってしまう、既存のSiC材料に対して優位性がなくなることがわかる。また、SiCの含有割合が35%より小さい比較例2の場合、気孔率が30%を下回り、フィルタとしての機能が不十分となることがわかる。

コーディエライト原料については、実施例4及び6～9に示す通り、セルペンを、アルミナ、カオリン、タルクの生原料とすることにより骨材のSiC粒子に対する良好な濡れの組織の形成がみられ、気孔径も増大し、熱伝導率も若干大きくなることがわかる。

また、実施例1～9で得られた焼結体は、機械的強度の指標である曲げ強度、並びに化学的耐久性の指標である酸化増量及び耐アッシュ反応性においても、一定の要求基準を超えていることがわかる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のハニカム構造体によって、熱伝導性、化学的耐久性、低熱膨張性及び機械的強度のいずれにおいても一定の要求基準を超えるとともに、低コストで製造し得る、自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等に好適に用いられるハニカム構造体が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁とから構成されたハニカム構造体であって、

前記セル隔壁及び前記ハニカム外壁が、骨材としての炭化珪素（S i C）と結合材としてのコーディエライトとを含有する結合組織から形成されてなるとともに、前記結合組織を形成する前記炭化珪素（S i C）の、前記コーディエライトと前記炭化珪素（S i C）との合計に対する含有割合（体積％）が、35～90％であることを特徴とするハニカム構造体。

2. 前記炭化珪素（S i C）が、粒子状であり、その平均粒径が5 μ m以上の粗粒部分と、平均粒径が5 μ m未満の微粒部分とを含み、前記微粒部分の、前記微粒部分と前記コーディエライトとの合計に対する含有割合（体積％）が、50％以下である請求項1に記載のハニカム構造体。

3. 前記微粒部分の、前記微粒部分と前記粗粒部分との合計に対する含有割合（体積％）が、50％以下である請求項2に記載のハニカム構造体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C04B35/565, C04B35/195, B01J35/04, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C04B35/565, C04B35/195, B01J35/04, B01D39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5-213665 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 August, 1993 (24.08.93), Claims; Par. Nos. [0030], [0033] (Family: none)	1 2, 3
Y	JP 9-183658 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims; Par. Nos. [0050] to [0051] (Family: none)	1
Y	JP 60-186462 A (NGK Insulators, Ltd.), 21 September, 1985 (21.09.85), Claims; page 2, lower left column, line 7 to lower right column, line 10 (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 10 May, 2002 (10.05.02)

Date of mailing of the international search report
 28 May, 2002 (28.05.02)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B35/565, C04B35/195, B01J35/04, B01D39/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C04B35/565, C04B35/195, B01J35/04, B01D39/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 5-213665 A (旭硝子株式会社) 1993. 08. 24, 特許請求の範囲, 【0030】段落, 【0033】段落 (ファミリーなし)	1 2, 3
Y	J P 9-183658 A (東芝セラミックス株式会社) 1997. 07. 15, 特許請求の範囲, 【0050】 - 【0051】段落 (ファミリーなし)	1
Y	J P 60-186462 A (日本碍子株式会社) 1985. 09. 21, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第7行目-右下欄第10行目 (ファミリーなし)	1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 05. 02

国際調査報告の発送日

28.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

深草 祐一

4T

9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3416